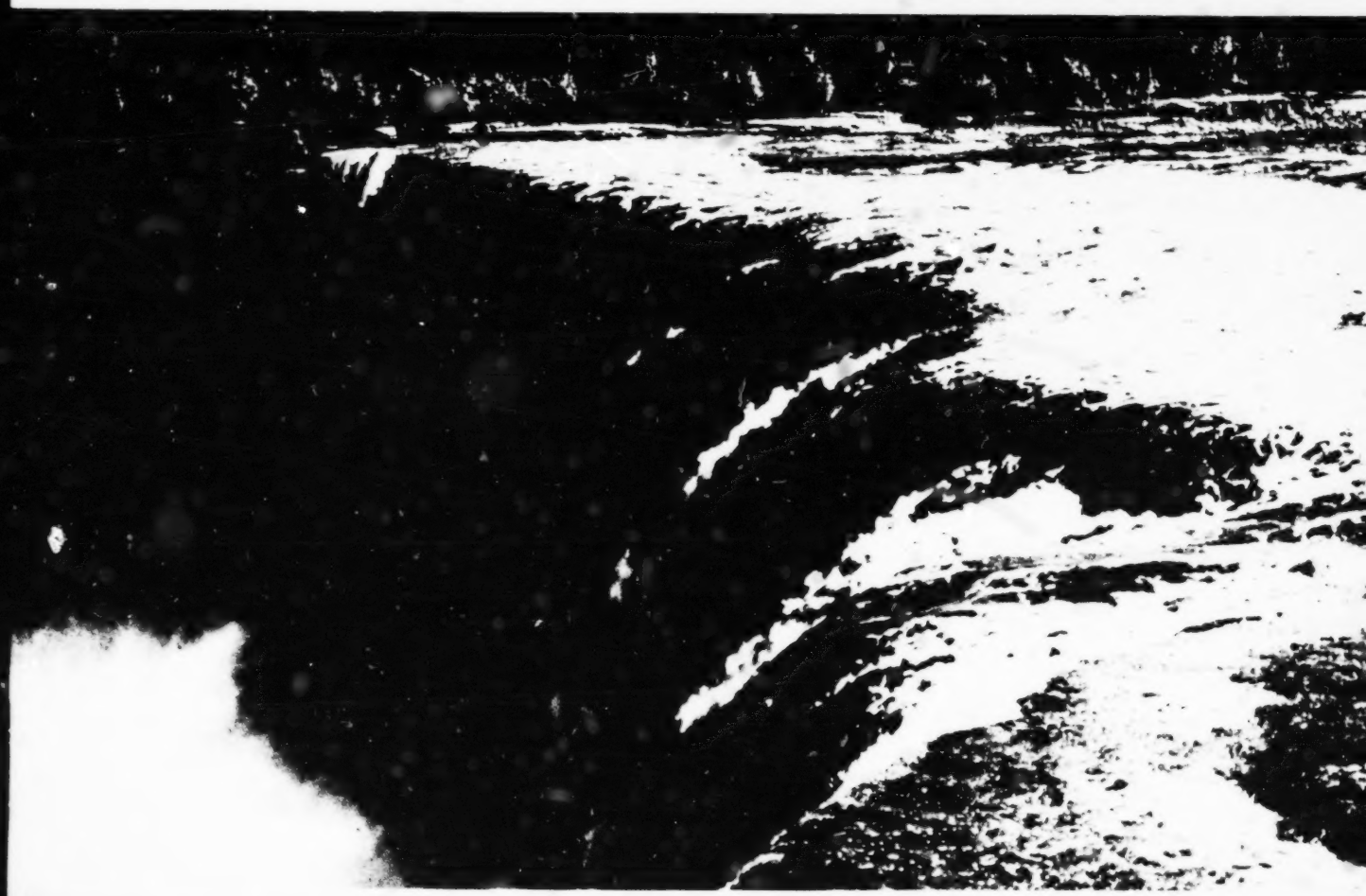
Environment Canada | Environnement Canada

M. C. Mehra



TECHNICAL BULLETIN NO. 127

Environment Canada Environnement Canada

Measurement of Lead, Cadmium, Arsenic and Mercury in Precipitation Events

M. C. Mehra

This report was done by M.C. Mehra of the Chemistry Department, Université de Moncton, Moncton, New Brunswick, under DSS Contract No. 08SC KE 204-1-0085, March 1982, as Report No. IWD-AR-WQB-82-30 for the Water Quality Branch, Atlantic Region of Environment Canada. It was made possible through a grant provided by the Toxic Chemical Management Centre of Environment Canada. The views and conclusions of the report are those of the author and do not necessarily reflect the views and policy of Environment Canada.

TECHNICAL BULLETIN NO. 127

INLAND WATERS DIRECTORATE
ATLANTIC REGION
WATER QUALITY BRANCH
MONCTON, NEW BRUNSWICK, 1982

Canada

© Minister of Supply and Services Canada 1983

Cat. No. En 36-503/127E

ISBN 0-662-12516-9

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
INTRODUCTION	1
SAMPLING STATION AND SAMPLING PROCEDURE	2
EXPERIMENTAL PROCEDURE	3
RESULTS	4
ACKNOWLEDGMENTS	5
REFERENCES	5

Tables

1.	Collection data on precipitation events, June to August 1981	9
2.	Data for Pb, Cd and As contaminants in precipitation from WITKOM samplers	10
3.	The Pb, Cd and As distribution ratios in sequential and stock samples	13
4.	Collection data on precipitation events, September to November 1981	13
5.	Analytical data for Hg contamination in precipitation events	14

Illustration

Figure 1. WITKOM sampler 2

Abstract

This study describes concentrations of lead, cadmium, arsenic and mercury in wet precipitation samples collected at Moncton, New Brunswick. The sampling and analyses were done in the period June through November 1981. The volume-weighted averages for Pb, Cd and As were found to be 5.28, 0.77 and 0.028 μg/L, respectively. Mercury, however, was not detected in the samples. The data show that with increasing Pb levels, Cd and As levels also increase, and that Pb levels remain roughly 7 and 188 times greater than those of Cd and As.

Résumé

Cette étude décrit les concentrations de plomb, de cadmium, d'arsenic et de mercure dosées dans des échantillons de précipitations humides prélevés à Moncton (N.-B.). L'échantillonnage et les analyses ont été effectués de juin à novembre 1981. La concentration moyenne, pondérée selon le volume, était de 5.28, 0.77 et 0.028 μg/L, respectivement pour Pb, Cd et As; on n'a décelé aucune trace de mercure. Les résultats montrent que les concentrations de Cd et de As augmentent en proportion de celle de Pb, et que celle-ci demeure environ 7 et 188 fois plus élevée que celles de Cd et de As, respectivement.

Measurement of Lead, Cadmium, Arsenic and Mercury in Precipitation Events

M. C. Mehra

INTRODUCTION

The term "acid rain" generates immediate public interest. During the last decade there has been increasing public awareness that the atmospheric dispersion of industrial pollutants renders precipitation acidic. The substances derived from oxides of sulphur and nitrogen resulting from the combustion of fossil fuels in stationary or mobile sources are the primary agents causing the acidity in the atmosphere and hence are of major environmental concern (1, 2). Acidification and associated chemical, physical and biological changes are clearly evident in aquatic ecosystems. Scientific studies and research completed in recent years show that water resources, fish, soil, crops, vegetation and other biological species are suffering the ill effects of acid precipitation (3-11). Thus the surveillance of acid precipitation has become a priority over the last decade.

Acid precipitation has far-reaching effects. Emissions of the gaseous acidic pollutants from power plants, smelters, industries and automobiles can be transported hundreds or even thousands of kilometres away from their sources, to eventually be deposited as components of precipitation. To appreciate the environmental effects of these pollutants in precipitation, a clear understanding of the mechanisms involved in the long-range transport of air pollutants is necessary. Very often these emitted materials undergo chemical and physical transformation before being returned to the earth's surface. Because acidic and acidifying substances may be transported over long distances through the atmosphere, sensitive receptor areas at considerable distances from sources of emissions are at risk (11).

In recent years attention has been focused on the surveillance and environmental impact of the acidic components in precipitation occurring in the eastern United States and Atlantic Canada (5-7). However, high temperature processes such as fossil fuels combustion can also release many trace elements, which like the acid-forming components, may become part of rain and snow and subsequently be deposited in streams, lakes and other terrestrial zones of importance (12-15). Moreover, such anthropogenically released trace metals may undergo long-range transport and follow a dispersion pattern similar to that observed for gaseous pollutants. In such an event, there would be a potentially deleterious impact on the receptors that would not be limited to the geologically acid-sensitive areas.

Heavy metal contamination of an ecosystem near a point source or far removed from it has been shown to result from industrial operations. Elevated levels of Cu and Ni in soils and vegetation have been observed up to 50 km from the metal smelting industry at Sudbury, Ontario (3, 4, 16, 17). Data have also been reported on the elevated concentrations of heavy metals in waters and in the lake sediments in areas distant from a point source (18). These observations readily suggest that metal inputs occur from the atmosphere through the long-range transport and deposition process. Lantzy and Mackenzie (19) have estimated that on a global basis, elements such as Pb, Cd, Cu and Zn are distributed primarily via the atmosphere. These nonvolatile elements in the atmosphere remain associated as enriched aerosols of fine particle size (<1 μm), which is strongly indicative of their atmospheric introduction by a high temperature process, natural or anthropogenic.

The elements Pb and Cd have received special attention with respect to environmental contamination. Lead emissions result principally from combustion, e.g., antiknock Pb compounds in automobiles or burning of fossil fuels. The Canadian emissions alone from these two sources amount to about 14 300 tons annually, which accounts for nearly 67% of all the lead emissions from other sources (20). Evidence of the presence of Pb aerosols in the stratospheric region of the atmosphere has been presented by Jaworowski and Kowanacka (21). This is important because this stratospheric Pb provides a route for its efficient long-range transport as well as a route for its incorporation into precipitation. Lead has been observed in precipitation in amounts that vary depending on whether the area is industrialized-urban or rural. Some recent Canadian data for bulk precipitation events from an industrialized-urban area show Pb levels of 180 μg/L compared with 12 μg/L found in a rural zone in central Ontario (16). In Manitoba-Saskatchewan industrialized-urban and rural areas (15), the levels observed were 30.7 μg/L and 4.3 μg/L, respectively. In the rural zone of the Atlantic area (New Brunswick), the Pb level was much lower at 2.77 μg/L (22).

The information available on Cd emissions in this respect is limited. Nevertheless, it is estimated that in Canada nearly 0.5 ton per year of Cd is discharged into the atmosphere from motor vehicle emissions alone (tires and oils) (23). These emissions are much lower than those of Pb and are reflected in the reduced Cd levels in bulk precipitation events. In industrialized-urban and rural areas of central Ontario, the Cd values observed were 4.7 and 0.6 μg/L, respectively (16). In Manitoba-Saskatchewan industrialized-urban and rural areas (15), the Cd levels found were 2.8 and 0.3 μg/L, respectively. In the rural zone of the Atlantic Provinces, Cd concentration was only 0.57 μg/L (22).

Besides the nonvolatile elements there are other elements that exist in volatile form (Hg, As), which if released into the atmosphere, disperse and are transported over long distances from the point sources by wind and dust. Joensuu (24) has calculated an annual global dispersion of nearly 3000 tons of Hg through the combustion of coal. The Canadian emissions in this respect have been estimated to be around 22 tons/year of which nearly 90% becomes airborne on release (25). Mercury levels in rainfall samples collected in the summer of 1978 in Ontario were found to vary from 0.03 to 0.11 μg/L, depending upon the quantity of the accumulation (26).

Global emissions for the element As are of the order of 700 tons/year from industrial sources, as reported by Bertine and Goldberg (27). The Canadian contribution in this case has been estimated at about 38 tons/year (28). The precipitation distribution data are limited for As, but some recent studies show a low of 0.01 μg/L to a high of 13.9 μg/L, with a mean in a range from 0.65 to 1.44 μg/L (28).

The previous observations indicate the importance of the study of the trace metal components of precipitation. In this report, the trace metal elements Pb, Cd, As and Hg in wet precipitation are discussed; these elements have been identified as priority pollutants by Environment Canada.

Precipitation samples were collected at Moncton, New Brunswick, during the summer of 1981. In the period June through August, the samples collected were analyzed for Pb, Cd and As, and in the period August through November, the samples collected were analyzed for Hg.

SAMPLING STATION AND SAMPLING PROCEDURE

The selection of a sampling station is critical. Sampling stations should be some distance from the local traffic density or an industrial area and at the same time should be easily accessible. In this study, the sampling station was set up at the Université de Moncton on the open roof of an administrative complex (Édifice Taillon), which is six stories high.

Two all-glass WITKOM samplers were installed for the duration of the study. They had been designed specifically for this work by the Water Quality Branch Laboratory of the Inland Waters Directorate in Moncton. The essential features of the WITKOM sampler are illustrated in Figure 1. The sampler is a Pyrex assembly fitted with standard B 24/40 joints. The 65-cm central column has five angular side openings which plug into 250-mL jointed (B 24/40) Erlenmeyer flasks. Each flask in turn is fitted with an adjusted long-stemmed (10-mm diameter) cup valve so that a flask is cut off the system whenever just over 200 mL of the precipitation is collected. An opening toward the top of the

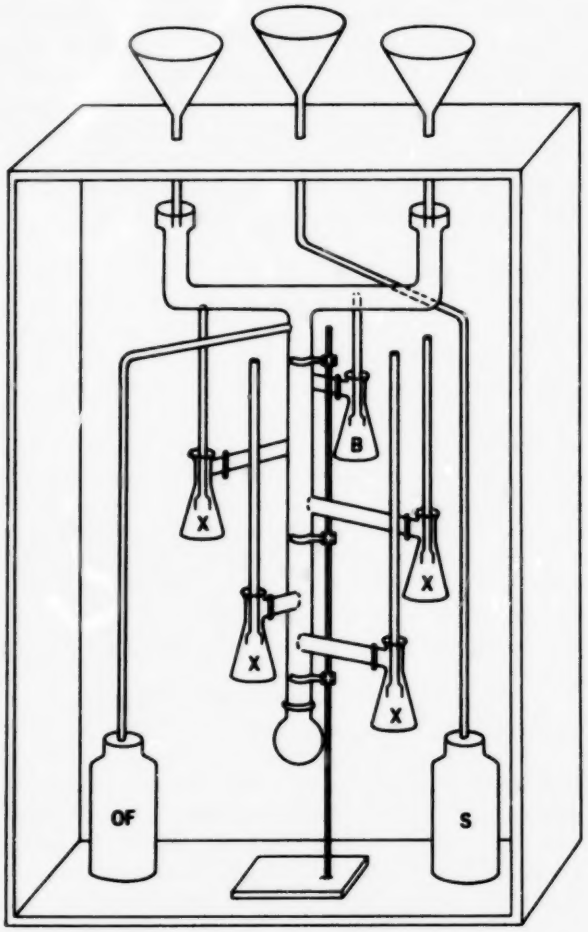


Figure 1. WITKOM sampler: *X*—sample flask, *B*—filled blank flask, *OF*—overflow reservoir, *S*—stock reservoir for the entire event.

central column functions as an overflow pass and transfers any surplus to a plastic reservoir. Two cup-shaped funnels connected to a U-tube sit on top of the central column to receive the precipitation sample. The sample is actually delivered through two (30-cm diameter) plastic funnels mounted on top of a wooden box in which the entire sampler is housed, secured by metallic clamps. In addition, another similar plastic funnel is installed alongside and is connected directly to a large plastic container to receive the entire sample directly.

As the WITKOM sampler employed in this study was an all-glass assembly, it could easily be installed and cleaned whenever necessary. Yet there were some limitations. First, the cup valve joint used to cut off sampling in a sequential flask is rather fragile and breaks easily under mild pressure, particularly during the dislodging of a sample flask. This makes it unsuitable in its present form for mobile or field use. Secondly, the sampler design rejects the first 50 to 60 mL of the sample, which is a constraint if a correlation is sought between the collected fractions and the total sample. Thirdly, the sampler can accommodate only four sequential samples, which in its present design are obtained with about 750 mL of the precipitation. Our observations show that twice or even more than this amount can be collected in a particular event. The design and the performance characteristics of the sampler can be improved to overcome these constraints if continuous sampling is sought in the future.

A standard rain gauge and a tipping-bucket gauge (operated on a 7.5-V dry cell battery) procured from the Atmospheric Environment Service were installed alongside the sampler to retrieve information on the total precipitation and its time-based distribution in a particular event. The standard rain gauge directly measures the total quantity of rain in millimetres. Dips and elevations are recorded on a calibrated chart coupled with the tipping-bucket gauge. Each dip or elevation on the chart represents a time interval related to a fixed quantity of rain sample, thus permitting a time-based observation regarding a precipitation event.

The standard chart of the tipping-bucket gauge was put in place normally in the morning (9:00 A.M.) and the sampler was left open for a 24-h period, whenever a rainfall was announced by the local weather bureau. It remained fully covered at other times to protect it from dust, particularly if an extended dry period was anticipated. In the first few observations it became evident that a standard tipping-bucket chart simply records a straight line in the absence of any significant precipitation. Consequently, instead of a daily change, the chart was mounted only when a precipitation event was anticipated.

Samples collected per event basis in the period of June 5 through August 31, 1981, were analyzed for Pb, Cd and As content, and those obtained in the period August 24 through November 6 were analyzed exclusively for Hg content.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The designed capacity of the WITKOM sampler is limited to five samples, and each sample flask can accommodate 200 mL of sample. The fifth position was always reserved for an experimental blank for a particular precipitation event. The other four positions were used for sequential sample collection. A preservative was placed in each flask before its installation on the sampler.

Concentrated purified nitric acid (Supra pure) procured from the B.D.H. Company served as a general preservative for Pb, Cd and As. Ten drops (0.5 mL) were added to each sampling flask before collection. The blank was prepared by diluting the preservative (0.5 mL) to 200 mL with deionized doubly distilled water. Only complete samples were analyzed and considered in the data evaluation. The sample in each completely filled flask was divided into two parts upon retrieval. One aliquot (100 mL) was analyzed for the Pb and the Cd content, and the other (~50 mL) was reserved for the As analysis. The preservation procedures and the analytical methodologies given in the *Analytical Methods Manual* of the Inland Waters Directorate (29) were strictly followed.

The analysis for Pb and Cd involved the extraction of their ammonium pyrrolidine dithiocarbamate complexes into methyl isobutyl ketone. Their analytical concentrations were evaluated by comparison with their respective standards prepared in a similar manner using flame atomic absorption spectrophotometry. The standards in the required analytical range were prepared by diluting the certified atomic absorption solutions supplied by the Fisher Scientific Company. In this study data were recorded on the Perkin-Elmer model 5000 atomic absorption spectrophotometer in the air-acetylene mode.

The As analysis was completed using the flameless atomic absorption method. The element in a sample was chemically converted to volatile arsine (AsH_3), first by decomposition of organoarsenides with acidic persulphate, followed by reduction with a solution of KI and $SnCl_2$ and eventually generation of AsH_3 by treatment with $NaBH_3$. The arsine vapours were passed through a heated open-ended furnace to obtain As in atomic form. The final concentration in a sample was obtained by comparison with As standards treated in the same manner. The experimental

data were recorded on the automated system already in operation at the Water Quality Branch Laboratory in Moncton.

The Hg analysis also employed the flameless atomic absorption method. The preservative used was 1 mL of 5% acidified (H_2SO_4) potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) solution per 100 mL of the sample. The chemical procedure involved oxidation of organic matter in the sample with H_2SO_4, $KMnO_4$ and $K_2S_2O_8$, thereby ensuring that the Hg was in bivalent (Hg^{2+}) form. The use of stannous sulphate in hydroxylamine-sodium chloride solution then rendered it to elemental Hg. The Hg was sparged from solution with a stream of air and was passed through an absorption cell situated in the light path of a mercury lamp emitting radiation at 253.7 nm. The absorption of standards and the sample were observed under identical conditions and the Hg concentration was read from the data recorded graphically.

The analytical precision for Cd and Pb analysis was evaluated by the successive analysis of at least eight standard solutions at a concentration in a range from 0 to 10 μg/L. The instrumental detection limit for Pb was observed to be 2 μg/L, while it was 0.5 μg/L for Cd. The coefficients of variation on the mean absorbance data at these concentrations were ±8.5% and ±10.3%, respectively. Two series of control samples (AAA and BBB) supplied by Environment Canada and each containing five samples were analyzed for Pb and Cd content. The mean concentrations for Pb (AAA = 2.38 ± 0.30 μg/L, BBB = 4.84 ± 0.14 μg/L) and Cd (AAA = 2.0 ± 0.07 μg/L, BBB = 5.34 ± 0.09 μg/L) showed statistical variations at these low concentrations in line with those observed with the standard samples. The As procedure had a working linear range of 0.1 to 50 μg/L. The detection limit was 0.1 μg/L with a coefficient of variation of ±4.8% at 1.8 μg/L concentration. The analytical range for the Hg method was 0.05-100 μg/L, with a detection limit of 0.01 μg/L. The coefficient of variation at 0.07 μg/L concentration was ±6%.

RESULTS

Ten analyzable events occurred in the first phase of the sampling period. The rainwater collection data are shown in Table 1, and the analytical data from the two samplers for Pb, Cd and As are summarized in Table 2.

In the majority of the cases for Pb and Cd, the absorbance data variations between the duplicate samples did not exceed 0.001 A and 0.005 A units, respectively, which correspond to concentrations below the detection limits. But in a few instances, particularly for Pb, larger variations (up to a factor of 2) in the two results did occur. In summary, the reproducibility of the analytical data from the two samplers may be regarded as moderately successful. It should be noted that the blank values for sample No. 9 in Table 2 pertain to a control sample provided by Environment Canada and not to the blanks used in the other collections.

The data reveal that Pb does occur in the precipitation events. In this study concentrations ranging from 0 to 40 μg/L were observed. The first flask in the sequential analysis generally contained higher amounts of Pb, which decreased progressively thereafter, although in a few cases this trend was reversed (cf. data for events 3 and 10, Table 2). This may be explained as the scavenging effect of rain on the suspended particulate matter in the atmosphere. The highest Pb level observed (40 μg/L), however, was lower than that noticed in other similar surveys in industrialized-urban areas, for example, in central Ontario (180 μg/L) (16). The volume-weighted average for Pb at 5.28 μg/L (Table 3) in this respect remained close to that found in the earlier studies for the rural zones, ranging from 2.77 μg/L in New Brunswick (22) to 12 μg/L in central Ontario (16) and the Manitoba-Saskatchewan area (15).

The Cd concentrations were lower than those of Pb in conformity with their emissions described earlier. For this element the corresponding levels remained in a range from 0.10 to 5.10 μg/L. The volume-weighted average in this case at 0.77 μg/L (Table 3) once again was close to values found for the rural zones in the range from 0.3 to 0.6 μg/L (15, 16), although it was a little higher than the level of 0.57 μg/L, which had been found in an earlier survey for rural New Brunswick (22). Cadmium levels increase when there is an increase in Pb concentration. If the mean of the sequential collection data is compared with that of the stock data, a vague trend is manifested. In Table 3, ratios of Pb/Cd are compared. Although these data are too limited to draw any inference at this stage, generally one may interpret that Pb levels in wet precipitation are nearly seven times greater than those of Cd.

The occurrence of As in the precipitation events, on the other hand, was the least frequent of the three elements measured, since As concentrations only ranged from 0.00 to 0.438 μg/L, which are far lower than those of Pb or Cd. Some samples did not even show a detectable amount of As. However, an increase in As concentration occurs whenever there is an increase in Pb concentration (Table 3). The mean of the sequential samples and the stock sample average remain lower than 0.1 μg/L, which is well below the mean range of 0.65 to 1.44 μg/L observed for some analyses in the United States and Canada (28).

As mentioned earlier, these observations do not establish a correlation in the distribution of these elements, but the experimental data tend to confirm the presence of Pb, Cd and As in the precipitation events. In general, it is seen that the blanks of the system either do not show any background levels or if noticed, they remain far below the sample data. Therefore it may be concluded that within the duration of the sampling period (24 h), the distribution of these elements in the precipitation is inherently associated with such events. The observed concentrations of Pb, Cd and As in this study may be considered in the same way as those seen in a rural or nonindustrialized area elsewhere.

The sample collection and analytical data for Hg are shown in Tables 4 and 5 for 14 measurable events that occurred in this period. The samples, with only a few exceptions, contain very little Hg in this phase of the survey. Even for the positive samples Hg levels are insignificant. This is not surprising, since the element Hg is reported to be scavenged from the atmosphere by rain rather rapidly and its long-range transport mechanism involves terrestrial deposition and re-evaporation, which is governed by humidity, temperature and sunlight (25). Therefore the absence of Hg should not be considered to preclude the presence of other elements due to long-range transport.

This survey alone, however, cannot be used to make a distinction between contamination owing to the long-range transport of elements and that produced by the local contribution. A network of planned and strategically located sampling stations perhaps could provide such information in the future.

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to thank Dr. T. Pollock, Chief, Analytical Services, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch Laboratory, Moncton, for his technical guidance and generous help for the duration of this study.

The technical assistance provided by C. Taché and B. Francoeur during the sampling and the associated chemical analyses for the project is gratefully acknowledged. The author would also like to thank the authorities of the Université de Moncton for their encouragement and permission to use the chemistry laboratory facilities.

REFERENCES

1. Likens, G.E., R.F. Wright, J.N. Galloway and T.J. Butler. 1979. Acid rain. Sci. Am. 4: 241.

2. Gorham, E. 1976. Acid precipitation and its influence upon aquatic ecosystem—an overview. Water Air Soil Pollut. 6: 457.

3. Hutchinson, T.C. and L.M. Whitby. 19[illegible] The effects of acid rainfall and heavy metal particulates on [illegible]real ecosystem near Sudbury smelting region of Canada. Water Air Soil Pollut. 7: 421.

4. Freedman, B. and T.C. Hutchinson. 1980. Can. J. Bot. 58: 108.

5. Summers, P.W. and D.W. Whelpdale. 1976. Acid precipitation in Canada. Water Air Soil Pollut. 6: 447.

6. Shaw, R.W. 1979. Acid precipitation in Atlantic Canada. Environ. Sci. Technol. 13: 406.

7. National Research Council of Canada. 1981. Acidification in Canadian Aquatic Environment. Nat. Res. Counc. Can. Rep. 18475.

8. Wright, R.F., T. Dale, E.T. Gjessing, G.R. Hendrey, A. Henriksen, M. Johannessen and I.P. Muniz. 1976. Impact of acid precipitation on fresh water ecosystem in Norway. Water Air Soil Pollut. 6: 483.

9. Beamish, R.J. 1976. Acidification of lakes in Canada by acid precipitation and resulting effects on fishes. Water Air Soil Pollut. 6: 501.

10. Pouch, F.H. and R.E. Wilson. 1977. Acid precipitation and reproduction success of Ambystoma salamanders. Water Air Soil Pollut. 7: 307.

11. Galloway, J.N. and E.B. Cowling. 1978. The effects of precipitation on aquatic and terrestrial ecosystems. J. Air Pollut. Control Assoc. 28: 229.

12. Klein, D.H. 1975. Pathways of thirty seven trace elements through coal fired power plants. Environ. Sci. Technol. 9: 973.

13. Andren, A.W. and S.E. Lindberg.1977. Atmospheric input and origin of selected elements in Walker Branch watershed. Water Air Soil Pollut. 8: 199.

14. Liljestrand, H.M. and J.J. Morgan. 1978. Chemical composition of acid precipitation in Pasadena, California. Environ. Sci. Technol. 12: 1271.

15. Franzin, W.G., G.A. McFarlane and A. Lutz. 1979. Atmospheric fall out in the vicinity of a base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. Environ. Sci. Technol. 13: 1513.

16. Jeffries, D.S. and W.R. Snyder. 1981. Atmospheric deposition of heavy metals in central Ontario. Water Air Soil Pollut. 15: 127.

17. Beamish, R.J. and J.C. Van Loon. 1977. Precipitation loading of acid and heavy metals to a small acid lake near Sudbury, Ontario. J. Fish. Res. Board Can. 24: 649.

18. Eisenreich, S.J., ed. 1981. *Atmospheric Pollutants in Natural Waters.* Chapter XIV, Ann Arbor Science Publisher Inc., Michigan.

19. Lantzy, R.F. and F.T. Mackenzie. 1979. Atmospheric trace metals: global cylces and assessments of man's impact. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 511.

20. National Research Council of Canada. 1979. Effects of Lead in the Environment–1978. Nat. Res. Counc. Can. Rep. 16736.

21. Jaworowski, Z. and L. Kowanacka. 1976. Lead and radium in lower stratosphere. Nature, 263:303.

22. Zitko, V. and W.V. Carson. 1971. Heavy metals precipitation in the vicinity of St. Andrew's, N.B. Report 1129, Fisheries Research Board of Canada.

23. National Research Council of Canada. 1979. Effects of Cadmium in the Canadian Environment. Nat. Res. Counc. Can. Rep. 16743.

24. Joensuu, O.I. 1971. Fossil fuels as source of mercury pollution. Science, 172: 1027.

25. National Research Council of Canada. 1979. Effects of Mercury in the Canadian Environment. Nat. Res. Counc. Can. Rep. 16739.

26. International Environmental Consultants Ltd. July 1979. Feasibility study on measurement of atmospheric mercury deposition. Report for Fisheries and Environment Canada.

27. Bertine, K. and E.D. Goldberg. 1971. Fossil fuels combustion and major sedimentary cycles. Science, 173: 233.

28. National Research Council of Canada. 1978. Effects of Arsenic in the Canadian Environment. Nat. Res. Counc. Can. Rep. 15391.

29. Environment Canada. 1979. *Analytical Methods Manual*. Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

Tables

Table 1. Collection Data on Precipitation Events, June to August 1981

Event No.	Sampling date	Time started	Sampling duration (h)	Standard gauge reading (mm)	Total sample volume (mL)	No. of samples collected	Samples analyzed including blank, standards and stock	Precipitation catch (%)
1	81-06-25	9:00 A.M.	24	25	1500	4	12	84.85
2	81-07-05	5:00 P.M.	17	3.5	230	1	6	92.93
3	81-07-06	9:30 A.M.	24	5.2	355	2	8	96.54
4	81-07-10	7:30 P.M.	36	7.6	515	3	10	95.83
5	81-07-13	9:30 A.M.	24	6.0	450	2	8	106.06
6	81-07-14	9:30 A.M.	24	12.2	780	4	12	90.41
7	81-07-21	9:30 A.M.	24	9.5	740	4	12	110.01
8	81-07-27	9:30 A.M.	24	19.0	1290	4	12	96.01
9	81-08-07	9:30 A.M.	24	8.0	530	3	10	93.69
10	81-08-16	9:30 A.M.	24	30	2000	4	12	94.28

Table 2. Data for Pb, Cd and As Contaminants in Precipitation from WITKOM Samplers

Event No.	Sampling date	Sample sequence	Metal concentration (μg/L)					
			Pb	Mean	Cd	Mean	As	Mean
1	81-06-25	1	29.8	21.80	6.0	5.10	0.15	0.135
			13.8		4.2		0.12	
		2	11.6	8.30	0.0	0.20	0.10	0.075
			5.0		0.4		0.05	
		3	7.0	7.0	0.0	0.10	0.10	0.100
			7.0		0.2		0.10	
		4	6.5	5.50	0.0	0.00	0.05	0.025
			4.5		0.0		0.00	
		B	0.0	2.20	0.0	0.00	0.00	0.000
			4.4		0.0		0.00	
		S	6.0	5.60	0.0	0.70	0.00	0.000
			5.2		1.4		0.00	
2	81-07-05	1	10.5	10.80	2.2	2.00	0.10	0.075
			11.0		1.8		0.05	
		B	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
			0.0		0.0		0.00	
		S	10.0	9.00	1.7	0.85	0.05	0.050
			8.0		0.0		0.05	
3	81-07-06	1	4.7	4.05	1.0	0.50	0.05	0.025
			3.4		0.0		0.00	
		2	7.5	7.0	2.2	1.10	0.00	0.000
			6.5		0.0		0.00	
		B	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
			0.0		0.0		0.00	
		S	9.1	8.00	1.5	0.75	0.00	0.010
			6.9		0.0		0.02	
4	81-07-10	1	22.0	19.30	4.9	4.80	0.30	0.300
			16.6		4.8		0.30	
		2	8.6	5.95	0.5	0.45	0.00	0.000
			3.3		0.4		0.00	
		3	5.0	4.00	0.4	0.20	0.00	0.000
			3.0		0.0		0.00	
		B	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
			0.0		0.0		0.00	
		S	9.0	10.25	2.5	2.63	0.00	0.000
			11.5		2.8		0.00	

B–Sample blank
B–Blank provided by Environment Canada
S–Stock sample of a precipitation event

Table 2. Continued

Event No.	Sampling date	Sample sequence	Metal concentration (µg/L)					
			Pb	Mean	Cd	Mean	As	Mean
5	81-07-13	1	10.8 8.9	9.85	2.2 2.6	2.40	0.00 0.00	0.000
		2	0.0 6.4	3.23	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		S	6.9 11.9	9.40	1.2 1.8	1.50	0.00 0.00	0.000
6	81-07-14	1	5.0 5.0	5.00	0.2 0.2	0.25	0.00 0.00	0.000
		2	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		3	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		4	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		S	2.6 2.6	2.60	0.1 0.1	0.10	0.00 0.00	0.000
7	81-07-21	1	5.1 6.8	5.92	3.0 2.8	2.90	0.07 0.07	0.070
		2	2.5 2.8	2.62	2.6 2.5	2.55	0.00 0.00	0.000
		3	1.1 2.7	1.90	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		4	1.1 2.8	1.90	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		S	5.0 5.0	5.00	2.6 2.1	2.35	0.05 0.09	0.073
8	81-07-27	1	15.0 6.0	10.50	0.0 4.4	2.20	0.14 0.14	0.140
		2	10.0 4.0	7.00	0.0 1.8	0.93	0.14 0.05	0.095
		3	4.0 2.0	3.00	0.0 1.2	0.60	0.02 0.02	0.022
		4	2.0 0.0	1.00	0.0 0.0	0.00	0.02 0.00	0.010

Table 2. Continued

Event No.	Sampling date	Sample sequence	Metal concentration (μg/L)					
			Pb	Mean	Cd	Mean	As	Mean
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.000 0.000	0.000
		S	7.0 2.0	4.50	0.7 0.7	0.70	0.06 0.07	0.075
9	81-08-07	1	51.2 28.8	40.00	1.8 3.8	2.78	0.58 0.30	0.438
		2	13.0 10.0	11.50	1.0 0.0	0.50	0.21 0.21	0.210
		3	11.0 8.2	9.60	0.0 0.0	0.00	0.24 0.21	0.230
		B	3.0 3.6	3.30	5.0 5.0	5.00	0.34 0.32	0.330
		S	9.0 8.2	8.60	0.0 0.0	0.00	0.25 0.00	0.125
10	81-08-16	1	15.0 15.0	15.00	0.5 0.2	0.32	–	–
		2	20.0 20.0	20.00	0.4 0.6	0.52	–	–
		3	7.5 5.0	6.20	0.0 0.0	0.00	–	–
		4	3.0 3.0	3.00	0.0 0.0	0.00	–	–
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	–	–
		S	3.0 2.5	2.70	0.0 0.2	0.10	–	–

Table 3. The Pb, Cd and As Distribution Ratios in Sequential and Stock Samples

Event No.	Mean sequential data (μg/L) Pb	Cd	As	Ratio Pb/Cd	Mean stock data (μg/L) Pb	Cd	As	Ratio Pb/Cd	Sample volume (L)
1	10.10	1.35	0.084	7.48	5.60	0.70	0.000	8.00	1.500
2	10.80	2.00	0.075	5.40	9.00	0.85	0.050	10.58	0.230
3	5.53	0.80	0.012	6.91	8.00	0.75	0.010	10.66	0.355
4	9.42	1.82	0.100	5.19	10.25	2.63	0.000	3.91	0.515
5	6.54	1.20	0.000	5.45	9.40	1.50	0.000	6.26	0.450
6	5.00	0.25	0.000	20.00	2.60	0.10	0.000	26.00	0.780
7	3.09	1.36	0.017	2.27	5.00	2.35	0.073	2.13	0.740
8	5.38	0.93	0.066	5.78	4.50	0.70	0.075	6.43	1.290
9	20.47	1.09	0.293	18.78	8.60	N.D.	0.125	–	0.530
10	11.05	0.26	–	42.50	2.70	0.10	–	27.00	2.000
Sequential average	8.74	1.106	0.072	7.90					
Volume-weighted average	5.28	0.77	0.028	6.86					

Note: The experimental data are from Table 2.

Table 4. Collection Data on Precipitation Events, September to November 1981

Event No.	Sampling date	Time started	Sampling duration (h)	Standard gauge reading (mm)	Total sample volume (mL)	No. of samples collected	Samples analyzed including blank, standards and stock	Precipitation catch (%)
1	81-09-14	11:30 A.M.	24	4.2	308	2	12	103.70
2	81-09-19	12:00 P.M.	24	10.6	632	4	13	84.31
3	81-09-22	2:00 P.M.	24	14.4	1000	4	12	98.20
4	81-09-23	4:50 P.M.	26	24.6	537	3	11	30.87
5	81-09-24	5:00 P.M.	24	17.5	963	4	12	77.82
6	81-10-02	9:15 A.M.	24	25.0	1730	4	16	97.86
7	81-10-06	7:00 P.M.	22	19.0	995	4	12	74.05
8	81-10-07	5:15 P.M.	24	9.0	535	3	10	84.06
9	81-10-08	5:00 P.M.	27	13.0	715	4	12	77.78
10	81-10-09	8:00 P.M.	26	6.1	340	2	8	78.82
11	81-10-22	10:00 A.M.	48	22.0	1430	4	12	91.98
12	81-10-24	8:45 A.M.	24	17.4	1035	4	12	89.11
13	81-10-26	1:15 P.M.	24	12.2	765	4	12	88.67
14	81-11-06	12:00 P.M.	24	16.0	950	4	12	83.96

Table 5. Analytical Data for Hg Contamination in Precipitation Events

Sampling date	Sample sequence	Mercury (μg/L)		
		Sampler I	Sampler II	Mean
81-09-14	1	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	<0.02	<0.02	0.007*
81-09-19	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	<0.02	0.003*
81-09-22	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.05	0.00	0.025
81-09-23	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-09-24	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-02	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.02	0.017	0.018†
	B	0 00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-06	1	0 00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.026	0.004	0.015
81-10-07	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00

* By extrapolation
† Control sample (0.02 ppb)
B–Sample blank
4–Blank provided by Environment Canada
S–Stock sample of a precipitation event

Table 5. Continued

Sampling date	Sample sequence	Mercury (μg/L)		
		Sampler I	Sampler II	Mean
81-10-08	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-09	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-22	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-26	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-11-06	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00

Environnement Canada Environment Canada

Dosage du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du mercure dans les précipitations

M. C. Mehra

Ce rapport est rédigé par M.C. Mehra, professeur au département de chimie de l'Université de Moncton, Moncton (Nouveau-Brunswick). En vertu d'une subvention du Centre de gestion des produits chimiques toxiques d'Environnement Canada, Approvisionnements et Services Canada a approuvé en mars 1982 ce projet d'étude (contrat Nº 08SC KE 204-1-0085). Ce projet a été entrepris pour le compte de la Direction de la qualité des eaux, Région de l'Atlantique, Environnement Canada. Le rapport porte le numéro IWD-AR-WQB-82-30 de la Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada. Les vues et conclusions sont celles de l'auteur et ne reflètent pas nécessairement les vues et la politique d'Environnement Canada.

ÉTUDE Nº 127, COLLECTION DES RAPPORTS TECHNIQUES

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
RÉGION DE L'ATLANTIQUE
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
MONCTON (NOUVEAU-BRUNSWICK) 1983

Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983
N° de cat. EN 36-503/127F
ISBN 0-662-92297-2

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
STATION ET MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE	2
MÉTHODES	3
RÉSULTATS	4
REMERCIEMENTS	5
RÉFÉRENCES	5

Tableaux

1.	Données des prélèvements de précipitation (juin à août 1981)	9
2.	Concentration de Pb, Cd et As par précipitation à partir des échantillonneurs WITKOM	10
3.	Rapports des concentrations de Pb, Cd et As dans les échantillons successifs et globaux	13
4.	Données des prélèvements de précipitation (septembre à novembre)	13
5.	Concentration de Hg dans l'eau de pluie par précipitation	14

Illustration

Figure 1. Échantillonneur WITKOM 3

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983
N° de cat. EN 36-503/127F
ISBN 0-662-92297-2

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
STATION ET MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE	2
MÉTHODES	3
RÉSULTATS	4
REMERCIEMENTS	5
RÉFÉRENCES	5

Tableaux

1.	Données des prélèvements de précipitation (juin à août 1981)	9
2.	Concentration de Pb, Cd et As par précipitation à partir des échantillonneurs WITKOM	10
3.	Rapports des concentrations de Pb, Cd et As dans les échantillons successifs et globaux	13
4.	Données des prélèvements de précipitation (septembre à novembre)	13
5.	Concentration de Hg dans l'eau de pluie par précipitation	14

Illustration

Figure 1. Échantillonneur WITKOM 3

Résumé

Cette étude décrit les concentrations de plomb, de cadmium, d'arsenic et de mercure dosées dans des échantillons de précipitations humides prélevés à Moncton (N.-B.). L'échantillonnage et les analyses ont été effectués de juin à novembre 1981. La concentration moyenne, pondérée selon le volume, était de 5.28, 0.77 et 0.028 µg/L, respectivement pour Pb, Cd et As; on n'a décelé aucune trace de mercure. Les résultats montrent que les concentrations de Cd et de As augmentent en proportion de celle de Pb, et que celle-ci demeure environ 7 et 188 fois plus élevée que celles de Cd et de As, respectivement.

Abstract

This study describes concentrations of lead, cadmium, arsenic and mercury in wet precipitation samples collected at Moncton, New Brunswick. The sampling and analyses were done in the period June through November 1981. The volume-weighted averages for Pb, Cd and As were found to be 5.28, 0.77 and 0.028 µg/L, respectively. Mercury, however, was not detected in the samples. The data show that with increasing Pb levels, Cd and As levels also increase, and that Pb levels remain roughly 7 and 188 times greater than those of Cd and As.

Dosage du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du mercure dans les précipitations

M. C. Mehra

INTRODUCTION

L'expression «pluies acides» provoque actuellement une réaction immédiate d'intérêt chez le grand public. Au cours de la dernière décennie, les gens sont devenus de plus en plus conscients du fait que la dispersion atmosphérique des polluants industriels acidifie les précipitations. Les substances dérivées des oxydes de soufre et d'azote libérés lors de la combustion des combustibles fossiles, dans des sources fixes ou mobiles, constituent les principaux facteurs de l'acidification de l'atmosphère et doivent donc être considérées comme un grave problème écologique (1, 2). L'acidification et les modifications chimiques, physiques et biologiques qui l'accompagnent sont bien évidentes dans les écosystèmes aquatiques. Les études et recherches scientifiques des dernières années montrent que les ressources en eau, les poissons, les sols, les cultures, la végétation et d'autres espèces biologiques subissent les effets néfastes des précipitations acides (3 à 11). C'est ainsi qu'au cours de la dernière décennie la surveillance des précipitations acides est devenue prioritaire.

Les conséquences des précipitations acides sont incalculables. Les émissions de polluants acides provenant des centrales electriques, des fonderies, des usines et des véhicules à moteur peuvent être transportées sur des centaines et même des milliers de kilomètres pour retomber comme constituants des précipitations. Pour estimer les répercussions environnementales de ces polluants, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de leur transport à distance. Ces matières émises subissent bien souvent des transformations physico-chimiques avant de retourner au sol. Puisque ces matières à la fois acides et acidifiantes peuvent être transportées si loin dans l'atmosphère, des environnements fragiles qui sont situés très loin des sources d'émission sont menacés (11).

Ces dernières années, on a insisté surtout sur la surveillance et les répercussions sur l'environnement des constituants acides des précipitations dans l'est des États-Unis et les provinces Maritimes (5 à 7). Cependant, les procédés à haute température, comme la combustion des combustibles fossiles, peuvent dégager beaucoup d'éléments à l'état de traces. Tout comme les constituants acides, ces traces peuvent se combiner à la pluie et à la neige et se retrouver dans les cours d'eau, les lacs et les autres zones terrestres d'importance (12 à 15). D'ailleurs, ces métaux à l'état de traces émis du fait de l'homme, peuvent être transportés au loin et être dispersés de la même manière que les polluants gazeux. Dans ce cas les répercussions éventuellement nocives s'ajoutant à celles que subissent des zones réceptrices ne se limiteraient pas aux zones géologiquement vulnérables à l'acidification.

Il a été montré que la contamination d'un écosystème par les métaux lourds, près ou loin d'une source ponctuelle, était le fait d'exploitations industrielles. On a observé des concentrations élevées de Cu et de Ni dans les sols et la végétation se trouvant jusqu'à 50 km des fonderies de Sudbury en Ontario (3, 4, 16, 17). Il existe aussi des données sur les concentrations élevées de métaux lourds dans des eaux et des sédiments lacustres d'endroits éloignés d'une source ponctuelle (18). Ces observations portent facilement à croire que les métaux sont apportés par l'atmosphère grâce aux processus du transport à distance et de dépôt. Lantzy et Mackenzie (19) ont estimé que, à l'échelle du globe, des éléments tels que Pb, Cd, Cu et Zn se répartissent d'abord via l'atmosphère. Ces éléments atmosphériques non volatils y demeurent associés, sous forme d'aérosols enrichis constitués de fines particules (<1 μm), ce qui montre fortement que leur origine se trouve dans des processus ou des procédés à température élevée.

La contamination de l'environnement par le plomb et le cadmium a reçu une attention particulière. Les émissions de plomb proviennent surtout de la combustion, par exemple, des antidétonants au plomb dans les essences pour véhicules ou de combustibles fossiles. Au Canada, elles sont, uniquement pour ces deux sources, de 14 300 t/an, ce qui représente presque 67 % de toutes les émissions de plomb d'autres sources (20). Jaworowski et Kowanacka (21) ont maintenant prouvé la présence d'aérosols de Pb dans la stratosphère, découverte d'importance car ce Pb peut facilement être transporté sur de grandes distances et aussi s'incorporer aux précipitations. Cet élément a été observé dans les précipitations, à diverses concentrations, selon que la région était rurale ou urbaine et industrialisée. Ainsi, récemment, la concentration de Pb dans le tout-venant des précipitations sur une région urbaine industrialisée du Canada était de 180 μg/L, comparativement à

12 µg/L dans un secteur rural du centre de l'Ontario (16). Elle était de 30.7 µg/L dans les régions urbaines industrialisées et de 4.3 µg/L dans les régions rurales du Manitoba et de la Saskatchewan (15). Dans le secteur rural de l'Atlantique (Nouveau-Brunswick), les concentrations sont beaucoup plus faibles, 2.77 µg/L (22).

Sur les émissions de Cd, les données sont restreintes. Toutefois, il est estimé qu'au Canada, près de 0.5 t de Cd se retrouve annuellement, dans l'atmosphère, du seul fait des véhicules automobiles (pneus, huiles) (23). Ces émissions sont beaucoup plus faibles que celles de Pb et c'est ce que nous montrent les concentrations réduites de Cd dans le tout-venant des précipitations. Dans les zones urbaines industrialisées et rurales du centre de l'Ontario, les concentrations sont de 4.7 et 0.6 µg/L, respectivement (16). Elles sont de 2.8 et 0.3 µg/L dans les zones urbaines industrialisées et rurales du Manitoba et de la Saskatchewan (15). Dans le secteur rural des provinces Maritimes, elles ne sont que de 0.57 µg/L (22).

En plus des éléments non volatils, il y a les éléments volatils (Hg, As) qui peuvent, une fois dans l'atmosphère, être dispersés et transportés loin des sources ponctuelles par les vents et les poussières. Joensuu (24) a calculé une dispersion annuelle, à l'échelle du globe, de près de 3000 tonnes de Hg, libérées par la combustion du charbon. À cet egard, les émissions canadiennes ont été estimées à près de 22 t/an, dont près de 90 % restent dans l'atmosphère (25) au moment du dégagement. Les concentrations de mercure dans des échantillons d'eau de pluie prélevés en Ontario au cours de l'été de 1978 variaient entre 0.03 et 0.11 µg/L, selon la hauteur des précipitations (26).

À l'échelle du globe, les émissions de As sont de l'ordre de 700 t /an (Bertine et Goldberg) (27), dont 38 t libérées au Canada (28). Les données sur la distribution de As dans les précipitations sont restreintes, mais d'après certaines études récentes, les concentrations varient entre 0.01 et 13.9 µg/L, la moyenne étant dans la gamme de 0.65 à 1.44 µg/L (28).

Ces observations montrent l'importance de l'étude des métaux à l'état de traces dans l'eau de pluie ou de neige. Ce rapport fait l'étude des éléments Pb, Cd, As et Hg dans l'eau de pluie. Ces éléments ont déjà été reconnus comme polluants d'intérêt prioritaire par le ministère de l'Environnement.

Des échantillons d'eau de pluie ont été prélevés à Moncton (N.-B.) au cours de l'été de 1981 et le présent rapport résume les concentrations observées. De juin à août 1981, les prélèvements ont été analysés pour y doser Pb, Cd et As, tandis que Hg a été analysé dans les échantillons prélevés d'août à novembre 1981.

STATION ET MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE

Le choix de l'emplacement de la station est critique. Toute station-échantillon devrait se trouver suffisamment à l'écart des voies de grande circulation ou des secteurs industriels, tout en étant facilement accessible. Dans cette étude, une station a été établie sur le toit dégagé du complexe administratif (Édifice Taillon) de six étages, de l'Université de Moncton.

Nous y avons installé deux échantillonneurs WITKOM qui ont servi pendant toute l'etude. Ils sont entièrement construits de verre et spécialement conçus à cette fin par le laboratoire de la Direction de la qualité des eaux, de la Direction générale des eaux intérieures à Moncton.

La figure 1 montre le schéma du montage. L'échantillonneur WITKOM est un montage tout en verre Pyrex, à joints B 24/40 normalisés. La colonne centrale, qui mesure 65 cm, possède 5 tubulures latérales qui s'adaptent à des erlenmeyers (à joints B 24/40) de 250 mL. Chaque erlenmeyer est aussi muni d'un clapet ajusté et constitué d'une tige (10 mm de diam.) à extrémité en forme de cloche qui bouche l'orifice dès qu'on y a prélevé juste un peu plus de 200 mL. Un orifice pratiqué latéralement près de l'extrémité supérieure de la colonne centrale sert à évacuer le trop-plein vers un réservoir en plastique. Deux entonnoirs cylindro-coniques adaptés à un tube en «U» installé au sommet de la colonne centrale servent à recueillir l'échantillon. Celui-ci provient en fait de deux entonnoirs (30 cm de diam.) en plastique qui sont montés sur le dessus d'une boîte en bois qui contient l'échantillonneur au complet et à laquelle il est fixé au moyen de brides métalliques. De plus, un autre entonnoir semblable en plastique, monté en parallèle, aboutit directement à un grand récipient en plastique qui reçoit directement l'échantillon entier.

Étant entièrement de verre, l'échantillonneur peut être installé et nettoyé facilement. Cependant, il a certains désavantages. Premièrement, le clapet de verre de chaque erlenmeyer est plutôt fragile et se brise facilement, notamment à la dépose. C'est ce qui le rend d'un usage douteux sur le terrain ou dans un laboratoire mobile. Deuxièmement, les 50 à 60 premiers millilitres prélevés sont rejetés, ce qui peut être désavantageux si l'on cherche à établir une corrélation entre les fractions prélevées et l'échantillon total. Troisièmement, l'échantillonneur ne peut prélever que quatre échantillons successifs qui, dans ce cas, ne représentent que

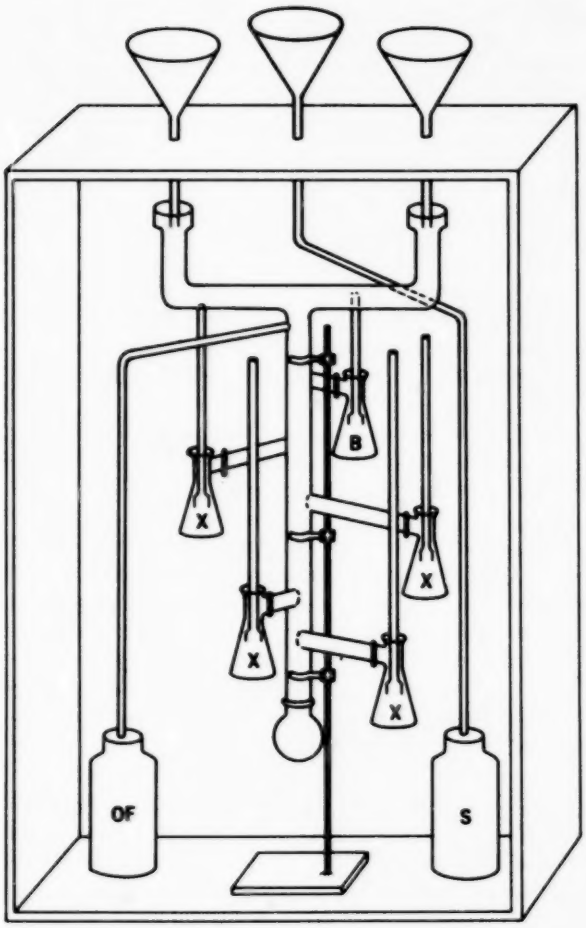


Figure 1. Échantillonneur WITKOM; *X*—fiole à échantillon, *B*—fiole témoin à blanc rempli, *OF*—réservoir à trop-plein, *S*—réservoir global pour l'ensemble de l'expérience.

750 mL de précipitation. D'après nos observations, on peut recueillir au moins deux fois plus que cela par expérience. On pourrait améliorer les caractéristiques de conception et de rendement de l'échantillonneur pour effectuer un échantillonnage ininterrompu.

Nous avons également installé un pluviomètre ordinaire et un pluviomètre à augets basculeurs (alimenté par une pile sèche de 7.5 V), prêtés par le Service de l'environnement atmosphérique, afin de recueillir des renseignements sur les précipitations totales, et leur distribution dans le temps, pour chaque expérience. Le pluviomètre ordinaire mesure directement, en millimètres, la chute totale de pluie. L'autre en enregistre les fluctuations sur un graphique étalonné. Chaque creux ou crête tracé représente un intervalle de temps associé à un volume fixe de pluie, ce qui permet l'observation chronologique de chaque expérience.

Nous installions habituellement le graphique le matin (9 h), et nous laissions l'échantillonneur ouvert pendant 24 h, chaque fois que le bureau météorologique local prédisait une chute de pluie. Nous le couvrions complètement en tout autre temps pour le protéger des poussières, surtout lorsqu'on prévoyait une longue période sèche. Après quelques observations, nous nous sommes aperçus que le graphique ne portait qu'une ligne droite par temps sec. Par conséquent, au lieu de le changer chaque jour nous ne l'installions que lorsqu'on prédisait de la pluie.

Nous avons dosé Pb, Cd et As dans chaque échantillon prélevé du 5 juin au 31 août 1981, et Hg seulement dans ceux du 24 août au 6 novembre.

MÉTHODES

La capacité nominale de l'échantillonneur WITKOM est de 5 échantillons, et chaque erlenmeyer peut contenir 200 mL. La cinquième fiole est toujours réservée à l'étalon à «blanc» de chaque expérience, tandis que les quatre autres s'emplissent l'une après l'autre. Un préservatif se trouve dans chaque fiole avant son installation sur l'échantillonneur.

Comme préservatif général pour Pb, Cd et As, nous avons employé de l'acide nitrique concentré et purifié («extra pur») que nous nous sommes procuré chez la B.D.H. Company; nous en avons ajouté 10 gouttes (0.5 mL) dans chaque flacon, avant le prélèvement. Nous avons préparé d'avance l'étalon à «blanc» en diluant le préservatif (0.5 mL) dans 200 mL d'eau doublement distillée et déionisée. Un seul échantillon complet est analysé et utilisé dans l'évaluation des données. L'échantillon de chaque fiole complètement remplie a été subdivisé en deux à sa réception. Dans la première prise d'essai (100 mL) nous avons dosé Pb et Cd, et avons réservé la seconde (env. 50 mL) à l'analyse de As. Nous nous sommes strictement conformés aux méthodes de préservation et d'analyse exposées dans le Manuel des méthodes d'analyse, de la Direction générale des eaux intérieures (29).

Le dosage de Pb et Cd a nécessité l'extraction de leurs complexes avec le pyrrolidine-dithiocarbamate d'ammonium au moyen de méthylisobutylcétone. Les concentrations de ces métaux ont été déterminées par comparaison avec leurs étalons respectifs, préparés de la même façon et soumis à la spectrophotométrie d'absorption atomique

avec flamme. Les étalons ont été amenés dans la gamme de concentrations analysables, par dilution de solutions certifiées d'absorption atomique fournies par la Fisher Scientific Company. Nous avons utilisé un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer, modèle nº 5000, et une flamme d'air-acétylène.

Pour l'analyse de l'As, nous avons utilisé l'absorption atomique sans flamme. Cet élément est converti en arsine volatile (AsH_3), d'abord par décomposition des organo-arséniures dans du persulfate acide, puis réduction avec une solution de KI et $SnCl_2$, et enfin par génération de AsH_3 au moyen d'un traitement avec $NaBH_3$. Les vapeurs d'arsine traversent un four ouvert pour donner de l'As atomique. La concentration finale est obtenue par comparaison avec des étalons d'arsenic traités de manière analogue. Nous avons enregistré les résultats par le système automatisé du laboratoire de la Direction de la qualité des eaux à Moncton.

Nous avons aussi utilisé la méthode sans flamme pour le Hg. Nous avons employé comme préservatif 1 mL de solution de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) acidifié (H_2SO_4) à 5 % par 100 mL d'échantillon. Les manipulations comprennent l'oxydation des matières organiques de l'échantillon au moyen de H_2SO_4, $KMnO_4$ et $K_2S_2O_8$, ce qui donne du Hg bivalent (Hg^{2+}). L'emploi de sulfate stanneux dans une solution d'hydroxylamine et de chlorure de sodium le réduit ensuite en Hg élementaire, qui, chassé de la solution au moyen d'un jet d'air, traverse une cuvette se trouvant dans la trajectoire lumineuse d'une lampe au mercure émettant à 253.7 nm. La comparaison à des étalons, dans des conditions identiques, permet de déterminer graphiquement les concentrations enregistrées de Hg.

Nous avons évalué la précision des dosages de Cd et Pb en faisant des analyses successives d'au moins huit solutions étalons d'une concentration de 0 à 10 µg/L. Pour Pb, nous avons observé que la limite de détection de l'instrument était de 2 µg/L, tandis qu'elle était de 0.5 µg/L pour Cd. Les coefficients de variation de l'absorption moyenne, à ces concentrations, étaient de ±8.5 % et de ±10.3 %, respectivement. Nous avons analysé deux séries d'échantillons témoins (AAA et BBB), fournis par Environnement Canada et chacune contenant cinq échantillons, pour y doser Pb et Cd. Les concentrations moyennes pour Pb (AAA = 2.38 ± 0.30 µg/L, BBB = 4.84 ± 0.14 µg/L) et Cd (AAA = 2.0 ± 0.07 µg/L, BBB = 5.34 ± 0.09 µg/L) ont montré des écarts statistiques, à ces faibles concentrations, conformes à ceux que nous avions observés chez les échantillons étalons. Pour As, le domaine utile de linéarité de la méthode va de 0.1 à 50 µg/L. La limite de détection est de 0.1 µg/L avec un coefficient de variation de ±4.8 % pour une concentration de 1.8 µg/L. Pour Hg, la gamme de mesure de la méthode employée va de 0.05 à 100 µg/L, la limite de détection étant de 0.01 µg/L. À la concentration de 0.07 µg/L, le coefficient de variation est de ±6 %.

RÉSULTATS

Dix épisodes analysables se sont produits pendant la première étape de l'échantillonnage. Le tableau 1 donne les résultats des prélèvements, et le tableau 2 résume ceux des dosages de Pb, de Cd et d'As des deux échantillons.

Dans la plupart des cas, l'écart entre un échantillon de Pb et de Cd, et son double n'a pas dépassé 0.001 A ou 0.005 A unités d'absorption, respectivement, ce qui correspond à des concentrations inférieures aux limites de détection. Dans certains cas cependant, notamment pour Pb, des écarts plus grands (jusqu'à un facteur de 2) ont été observés. Bref, on peut considérer la reproductibilité des résultats comme modérément réussie. Il faut noter que les résultats en regard de l'étalon à «blanc» de l'échantillon nº 9, au tableau 2, proviennent d'un échantillon témoin fourni par Environnement Canada et non du «blanc» ordinairement utilisé.

Les résultats révèlent que Pb est effectivement présent dans les précipitations. Nous avons observé des concentrations de 0 à 40 µg/L. La première fiole de chaque expérience contient généralement de plus fortes concentrations de Pb et celles-ci diminuent progressivement par la suite, bien que cette tendance soit parfois inversée (cf. expériences nºs 3 et 10, tableau 2). Cela peut s'expliquer par l'effet d'entraînement de la pluie sur les particules en suspension dans l'atmosphère. Cependant, le maximum observé (40 µg/L) est inférieur à ceux qui ont été observés dans d'autres études de ce genre menées dans des régions urbaines industrialisées, par exemple dans le centre de l'Ontario (180 µg/L) (16). À cet égard, la moyenne pondérée de Pb à 5.28 µg/L (tableau 3), demeure proche des moyennes observées en régions rurales, de 2.77 µg/L au Nouveau-Brunswick (22) à 12 µg/L dans le centre de l'Ontario (16) et la région du Manitoba et de la Saskatchewan (15).

Les concentrations de Cd sont inférieures à celles de Pb, conformément aux émissions décrites plus tôt. Elles demeurent dans la gamme de 0.10 à 5.10 µg/L. La moyenne pondérée selon le volume de 0.77 µg/L (tableau 3), est proche de celles qui ont été observées dans les zones rurales (de 0.3 à 0.6 µg/L (15, 16), bien qu'elle soit légèrement supérieure à celle de 0.57 µg/L observée antérieurement en

secteur rural au Nouveau-Brunswick (22). Les concentrations de Cd augmentent lorsque les concentrations de Pb augmentent. Lorsque l'on compare la moyenne des résultats pour les prélèvements successifs à celle de l'échantillon global, on remarque une vague tendance. On compare les rapports Pb/Cd donnés au tableau 3 mais ces données sont trop peu nombreuses pour permettre de conclure à ce stade; cependant, on pourrait quand même dire que les concentrations de Pb dans l'eau de pluie sont presque 7 fois supérieures à celles de Cd.

Quant à l'As, il est moins fréquent que les deux autres éléments; sa concentration variant entre 0.00 et 0.438 µg/L, est de beaucoup inférieure à celles de Pb ou de Cd. Certains échantillons ne présentent même aucune trace décelable d'As. Cependant, la concentration d'As augmente chaque fois qu'il y a augmentation de la concentration de Pb (tableau 3). La moyenne des échantillons successifs et celle de l'échantillon global demeurent inférieures à 0.1 µg/L, bien au-dessous de la gamme des moyennes (0.65 à 1.44 µg/L) observées au cours d'analyses effectuées aux États-Unis et au Canada (28).

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ces observations n'établissent aucune corrélation sur la répartition de ces éléments, mais nos résultats tendent à confirmer la présence de Pb, de Cd et de As dans l'eau de pluie. En général, les «blancs» ne montrent aucune concentration de fond, ou s'ils en montrent, ces concentrations demeurent bien au-dessous des concentrations analysées. On peut donc conclure que, pour la durée de l'échantillonnage (24 h), la distribution de ces éléments dans la précipitation y est intimement liée. On peut considérer que les concentrations de Pb, de Cd et de As sont observées dans cette étude de la même façon que celles qui ont été observées ailleurs en milieu rural ou non industrialisé.

Les résultats de l'échantillonnage et de l'analyse de Hg sont donnés aux tableaux 4 et 5, relativement aux 14 expériences. Sauf quelques exceptions, les échantillons contiennent peu de Hg à cette étape de l'étude. Même dans les échantillons positifs, ses concentrations ne sont pas significatives. Cela n'est pas surprenant puisque le Hg élémentaire est plutôt rapidement lavé de l'atmosphère par la pluie et que, pour être transporté à distance, il doit être déposé et réévaporé, ce qui est régi par l'humidité, la température et l'ensoleillement (25). L'absence de Hg ne devrait donc pas signifier l'absence d'autres éléments dans le transport à distance.

Cependant, cette étude seule ne nous a pas permis de distinguer entre l'apport de sources éloignées et l'apport local. Un réseau de stations d'échantillonnage stratégiquement situées pourrait peut-être fournir une telle information.

REMERCIEMENTS

L'auteur aimerait remercier M.T. Pollock, chef des Services d'analyse, Direction générale des eaux intérieures, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux à Moncton pour ses conseils techniques. Il tient également à remercier C. Taché et B. Francoeur de leur précieuse aide technique lors de l'échantillonnage et des analyses chimiques connexes. Il remercie aussi les autorités de l'Université de Moncton pour leur encouragement ainsi que pour la permission d'utiliser leurs laboratoires de chimie.

RÉFÉRENCES

1. Likens, G.E., R.F. Wright, J.N. Galloway et T.J. Butler. 1979. Acid rain. Sci. Am. 4: 241.

2. Gorham, E. 1976. Acid precipitation and its influence upon aquatic ecosystem—an overview. Water Air Soil Pollut. 6: 457.

3. Hutchinson, T.C. et L.M. Whitby. 1977. The effects of acid rainfall and heavy metal particulates on boreal ecosystem near Sudbury smelting region of Canada. Water Air Soil Pollut. 7: 421.

4. Freedman, B. et T.C. Hutchinson. 1980. Can. J. Bot. 58: 108.

5. Summers, P.W. et D.W. Whelpdale. 1976. Acid precipitation in Canada Water Air Soil Pollut. 6: 447.

6. Shaw, R.W. 1979. Acid precipitation in Atlantic Canada. Environ. Sci. Technol. 13: 406.

7. Conseil national de recherches du Canada. 1981. Acidification in Canadian Aquatic Environment. Rapport nº 18475 du CNRC.

8. Wright, R.F., T. Dale, E.T. Gjessing, G.R. Hendrey, A. Henriksen, M. Johannessen et I.P. Muniz. 1976. Impact of acid precipitation on fresh water ecosystem in Norway. Water Air Soil Pollut. 6: 483.

9. Beamish, R.J. 1976. Acidification of lakes in Canada by acid precipitation and resulting effects on fishes. Water Air Soil Pollut. 6: 501.

10. Pouch, F.H. et R.E. Wilson. 1977. Acid precipiation and reproduction success of Ambystoma salamanders. Water Air Soil Pollut. 7: 307.

11. Galloway, J.N. et E.B. Cowling. 1978. The effects of precipitation on aquatic and terrestrial ecosystems. J. Air Pollut. Control Assoc. 28:229.

12. Klein, D.H. 1975. Pathways of thirty seven trace elements through coal fired power plants. Environ. Sci. Technol. 9: 973.

13. Andren, A.W. et S.E. Lindberg. 1977. Atmospheric input and origin of selected elements in Walker Branch watershed. Water Air Soil Pollut. 8: 199.

14. Liljestrand, H.M. et J.J. Morgan. 1978. Chemical composition of acid precipitation in Pasadena, California. Environ. Sci. Technol. 12: 1271.

15. Franzin, W.G., G.A. McFarlane et A. Lutz. 1979. Atmospheric fall out in the vicinity of a base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. Environ. Sci. Technol. 13: 1513.

16. Jeffries, D.S. et W.R. Snyder. 1981. Atmospheric deposition of heavy metals in central Ontario. Water Air Soil Pollut. 15: 127.

17. Beamish, R.J. et J.C. Van Loon. 1977. Precipitation loading of acid and heavy metals to a small acid lake near Sudbury, Ontario. J. Fish. Res. Board Can. 34: 649.

18. Eisenreich, S.J. éditeur. 1981. *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Chapter XIV, Ann Arbor Science Publisher Inc., Michigan.

19. Lantzy, R.F. et F.T. Mackenzie. 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessments of man's impact. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 511.

20. Conseil national de recherches du Canada. 1979. Effects of Lead in the Environment–1978. Rapport nº 16736 du CNRC.

21. Jaworowski, Z. et L. Kowanacka. 1976. Lead and radium in lower stratosphere. Nature, 263: 303.

22. Zitko, V. et W.V. Carson. 1971. Heavy metals precipitation in the vicinity of St. Andrew's, N.B. Office des recherches sur les pêcheries du Canada, Rapport nº 1129.

23. Conseil national de recherches du Canada. 1979. Effects of Cadmium in the Canadian Environment. Rapport nº 16743 du CNRC.

24. Joensuu, O.I. 1971. Fossil fuels as source of mercury pollution. Science, 172: 1027.

25. Conseil national de recherches du Canada. 1979. Effects of Mercury in the Canadian Environment. Rapport nº 16739 du CNRC.

26. International Environmental Consultants Ltd. Juillet 1979. Feasibility study on measurement of atmospheric mercury deposition. Rapport pour Péches et Environnement Canada.

27. Bertine, K. et E.D. Goldberg. 1971. Fossil fuels combustion and major sedimentary cycles. Science, 173:233.

28. Conseil national de recherches du Canada. 1978. Effects of Arsenic in the Canadian Environment. Rapport nº 15391 du CNRC.

29. Environnement Canada. 1979. *Analytical Methods Manual*. Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa.

Tableaux

Tableau 1. Données des prélèvements de précipitation (juin à août 1981)

Expérience	Date	Début	Durée (heures)	Pluviomètre (mm)	Échantillons vol. total (mL)	Échantillons prélevés	Échantillons analysés (+ étalon et global)	Précipitation (prise en %)
1	81-06-25	9:00 A.M.	24	25	1500	4	12	84.85
2	81-07-05	5:00 P.M.	17	3.5	230	1	6	92.93
3	81-07-06	9:30 A.M.	24	5.2	355	2	8	96.54
4	81-07-10	7:30 P.M.	36	7.6	515	3	10	95.83
5	81-07-13	9:30 A.M.	24	6.0	450	2	8	106.06
6	81-07-14	9:30 A.M.	24	12.2	780	4	12	90.41
7	81-07-21	9:30 A.M.	24	9.5	740	4	12	110.01
8	81-07-27	9:30 A.M.	24	19.0	1290	4	12	96.01
9	81-08-07	9:30 A.M.	24	8.0	530	3	10	93.69
10	81-08-16	9:30 A.M.	24	30	2000	4	12	94.28

Tableau 2. Concentration de Pb, Cd et As par précipitation à partir des échantillonneurs WITKOM

Expérience	Date	Échantillon	Concentration des métaux (µg/L)					
			Pb	Moyenne	Cd	Moyenne	As	Moyenne
1	81-06-25	1	29.8	21.80	6.0	5.10	0.15	0.135
			13.8		4.2		0.12	
		2	11.6	8.30	0.0	0.20	0.10	0.075
			5.0		0.4		0.05	
		3	7.0	7.0	0.0	0.10	0.10	0.100
			7.0		0.2		0.10	
		4	6.5	5.50	0.0	0.00	0.05	0.025
			4.5		0.0		0.00	
		B	0.0	2.20	0.0	0.00	0.00	0.000
			4.4		0.0		0.00	
		S	6.0	5.60	0.0	0.70	0.00	0.000
			5.2		1.4		0.00	
2	81-07-05	1	10.5	10.80	2.2	2.00	0.10	0.075
			11.0		1.8		0.05	
		B	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
			0.0		0.0		0.00	
		S	10.0	9.00	1.7	0.85	0.05	0.050
			8.0		0.0		0.05	
3	81-07-06	1	4.7	4.05	1.0	0.50	0.05	0.025
			3.4		0.0		0.00	
		2	7.5	7.0	2.2	1.10	0.00	0.000
			6.5		0.0		0.00	
		B	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
			0.0		0.0		0.00	
		S	9.1	8.00	1.5	0.75	0.00	0.010
			6.9		0.0		0.02	
4	81-07-10	1	22.0	19.30	4.9	4.80	0.30	0.300
			16.6		4.8		0.30	
		2	8.6	5.95	0.5	0.45	0.00	0.000
			3.3		0.4		0.00	
		3	5.0	4.00	0.4	0.20	0.00	0.000
			3.0		0.0		0.00	
		B	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
			0.0		0.0		0.00	
		S	9.0	10.25	2.5	2.63	0.00	0.000
			11.5		2.8		0.00	

B–Échantillon étalon
B–Étalon fourni par Environnement Canada
S–Échantillon global d'un épisode de précipitation

Tableau 2 (suite)

Expérience	Date	Échantillon	Concentration des métaux (µg/L)					
			Pb	Moyenne	Cd	Moyenne	As	Moyenne
5	81-07-13	1	10.8 8.9	9.85	2.2 2.6	2.40	0.00 0.00	0.000
		2	0.0 6.4	3.23	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		S	6.9 11.9	9.40	1.2 1.8	1.50	0.00 0.00	0.000
6	81-07-14	1	5.0 5.0	5.00	0.2 0.2	0.25	0.00 0.00	0.000
		2	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		3	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		4	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		S	2.6 2.6	2.60	0.1 0.1	0.10	0.00 0.00	0.000
7	81-07-21	1	5.1 6.8	5.92	3.0 2.8	2.90	0.07 0.07	0.070
		2	2.5 2.8	2.62	2.6 2.5	2.55	0.00 0.00	0.000
		3	1.1 2.7	1.90	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		4	1.1 2.8	1.90	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.00 0.00	0.000
		S	5.0 5.0	5.00	2.6 2.1	2.35	0.05 0.09	0.073
8	81-07-27	1	15.0 6.0	10.50	0.0 4.4	2.20	0.14 0.14	0.140
		2	10.0 4.0	7.00	0.0 1.8	0.93	0.14 0.05	0.095
		3	4.0 2.0	3.00	0.0 1.2	0.60	0.02 0.02	0.022
		4	2.0 0.0	1.00	0.0 0.0	0.00	0.02 0.00	0.010

Tableau 2 (suite)

Expérience	Date	Échantillon	Concentration des métaux (µg/L)					
			Pb	Moyenne	Cd	Moyenne	As	Moyenne
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	0.000 0.000	0.000
		S	7.0 2.0	4.50	0.7 0.7	0.70	0.06 0.07	0.075
9	81-08-07	1	51.2 28.8	40.00	1.8 3.8	2.78	0.58 0.30	0.438
		2	13.0 10.0	11.50	1.0 0.0	0.50	0.21 0.21	0.210
		3	11.0 8.2	9.60	0.0 0.0	0.00	0.24 0.21	0.230
		B	3.0 3.6	3.30	5.0 5.0	5.00	0.34 0.32	0.330
		S	9.0 8.2	8.60	0.0 0.0	0.00	0.25 0.00	0.125
10	81-08-16	1	15.0 15.0	15.00	0.5 0.2	0.32	–	–
		2	20.0 20.0	20.00	0.4 0.6	0.52	–	–
		3	7.5 5.0	6.20	0.0 0.0	0.00	–	–
		4	3.0 3.0	3.00	0.0 0.0	0.00	–	–
		B	0.0 0.0	0.00	0.0 0.0	0.00	–	–
		S	3.0 2.5	2.70	0.0 0.2	0.10	–	–

Tableau 3. Rapports des concentrations de Pb, Cd et As dans les échantillons successifs et globaux

Expérience	Conc. moy. successives (µg/L)			Rapport Pb/Cd	Conc. moy. globales (µg/L)			Rapport Pb/Cd	Vol. échantillon (L)
	Pb	Cd	As		Pb	Cd	As		
1	10.10	1.35	0.084	7.48	5.60	0.70	0.000	8.00	1.500
2	10.80	2.00	0.075	5.40	9.00	0.85	0.050	10.58	0.230
3	5.53	0.80	0.012	6.91	8.00	0.75	0.010	10.66	0.355
4	9.42	1.82	0.100	5.19	10.25	2.63	0.000	3.91	0.515
5	6.54	1.20	0.000	5.45	9.40	1.50	0.000	6.26	0.450
6	5.00	0.25	0.000	20.00	2.60	0.10	0.000	26.00	0.780
7	3.09	1.36	0.017	2.27	5.00	2.35	0.073	2.13	0.740
8	5.38	0.93	0.066	5.78	4.50	0.70	0.075	6.43	1.290
9	20.47	1.09	0.293	18.78	8.60	N.D.	0.125	–	0.530
10	11.05	0.26	–	42.50	2.70	0.10	–	27.00	2.000
Moyennes successives	8.74	1.106	0.072	7.90					
Moy. pondérée selon vol.	5.28	0.77	0.028	6.86					

Remarque: Les données expérimentales proviennent du tableau 2.

Tableau 4. Données des prélèvements de précipitation (septembre à novembre 1981)

Expérience	Date	Début	Durée (heures)	Pluviomètre (mm)	Échantillons vol. total (mL)	Échantillons prélevés	Échantillons analysés (+ étalon et global)	Précipitation (prise en %)
1	81-09-14	11:30 A.M.	24	4.2	308	2	12	103.70
2	81-09-19	12:00 P.M.	24	10.6	632	4	13	84.31
3	81-09-22	2:00 P.M.	24	14.4	1000	4	12	98.20
4	81-09-23	4:50 P.M.	26	24.6	537	3	11	30.87
5	81-09-24	5:00 P.M.	24	17.5	963	4	12	77.82
6	81-10-02	9:15 A.M.	24	25.0	1730	4	16	97.86
7	81-10-06	7:00 P.M.	22	19.0	995	4	12	74.05
8	81-10-07	5:15 P.M.	24	9.0	535	3	10	84.06
9	81-10-08	5:00 P.M.	27	13.0	715	4	12	77.78
10	81-10-09	8:00 P.M.	26	6.1	340	2	8	78.82
11	81-10-22	10:00 A.M.	48	22.0	1430	4	12	91.98
12	81-10-24	8:45 A.M.	24	17.4	1035	4	12	89.11
13	81-10-26	1:15 P.M.	24	12.2	765	4	12	88.67
14	81-11-06	12:00 P.M.	24	16.0	950	4	12	83.96

Tableau 5. Concentration de Hg dans l'eau de pluie, par précipitation

Date	Échantillon	Mercure (µg/L)		
		Échantillonneur I	Échantillonneur II	Moyenne
81-09-14	1	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	<0.02	<0.02	0.007*
81-09-19	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	<0.02	0.003*
81-09-22	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.05	0.00	0.025
81-09-23	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-09-24	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-02	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.02	0.017	0.018†
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-06	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.026	0.004	0.015
81-10-07	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00

* Par extrapolation
† Échantillon témoin (0.02 ppb)
B–Échantillon étalon
4–Étalon fourni par Environnement Canada
S–Échantillon global d'un épisode de précipitation

Tableau 5 (suite)

Date	Échantillon	Mercure (µg/L)		
		Échantillonneur I	Sampler II	Moyenne
81-10-08	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-09	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-22	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-10-26	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00
81-11-06	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	0.00	0.00
	S	0.00	0.00	0.00

POOR

QUALITY

ORIGINAL